

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-335357

(43)Date of publication of application : 24.11.1992

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

(21)Application number : 03-135756

(71)Applicant : MINOLTA CAMERA CO LTD

(22)Date of filing : 10.05.1991

(72)Inventor : YASUNO MASAHIRO

MACHIDA JUNJI

NAKAMURA MITSUTOSHI

(54) DEVELOPER FOR ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the developer for electrostatic charge image maintaining fluidity and chargeability same as in the early stage for a long period and capable of being used even under high stress conditions by incorporating a specified toner and specified fine particles to be added to the surface of the toner.

CONSTITUTION: Fine particles A having a BET specific area of 5-100m²/g are fixed to the surface layer of the toner and further the fine particles B having a BET specific area of 1.2 times that of A are added to the outside of the toner. The particles A are fixed with a surface modifying device and the particles B are added to the outside of the toner, thus forming the blocking layer of the particles A and preventing intrusion of the particles B into the inside of the toner. It is preferred to use hydrophobic titanium or such aluminum or such silicon oxides as the particles A and especially, the hydrophobic silica as the particles B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-335357

(43) 公開日 平成4年(1992)11月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08		7144-2H 7144-2H	G 0 3 G 9/08	3 7 4 3 7 5

審査請求 未請求 請求項の数1(全 9 頁)

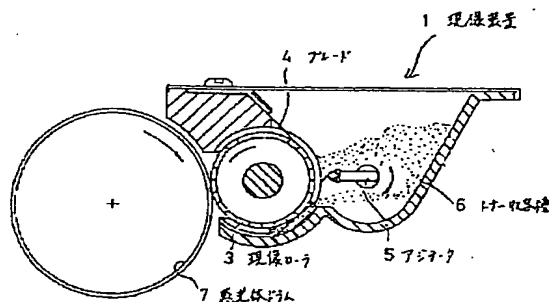
(21) 出願番号	特願平3-135756	(71) 出願人	000006079 ミノルタカメラ株式会社 大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル
(22) 出願日	平成3年(1991)5月10日	(72) 発明者	安野 政裕 大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪 国際ビル ミノルタカメラ株式会社内
		(72) 発明者	町田 純二 大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪 国際ビル ミノルタカメラ株式会社内
		(72) 発明者	中村 光俊 大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪 国際ビル ミノルタカメラ株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 森岡 博

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像剤

(57) 【要約】

【目的】 長期間にわたり初期の流動性、帯電性を保持し、高速複写機などの高ストレス条件下にも安定して用いることのできる静電荷像現像剤を得る。

【構成】 本発明の静電荷像現像剤は表面層に好ましくはBET比表面積 $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の微粒子(A)を固定したトナーと、該トナーに外添され好ましくは比表面積が微粒子(A)の1.2倍以上である微粒子(B)とを含む。この現像剤は、粒径の比較的大きい微粒子(A)がトナー表面層にて固定される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 BET比表面積が $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ の微粒子を表面層に固定したトナーと、該トナーに外添されており前記トナーに固定された微粒子の1.2倍以上のBET比表面積を有する微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真方式の複写機およびプリンタ用の一成分または二成分系の静電荷像現像剤に関する。本発明の現像剤は高いストレス下においても安定した流動性、帯電性を有し、高速、高画質の複写を行うことができる。

【0002】

【従来の技術および課題】 電子写真方式の複写機、プリンタにより画像を得るには、まず画像担体である感光体の表面を均一に帯電し、これを原稿の画像に対応するパターンに基づき露光するか、あるいはアウトプットの内容を光で感光体上に描いて静電潜像を形成する。つぎに、この静電潜像を有する感光体表面を現像装置を用いて現像（可視像化）し、得られたトナー像を紙などの転写材へ転写する。

【0003】 このような現像装置では、トナーのみからなる一成分現像剤、またはトナーと磁性キャリアからなる二成分現像剤を用いて前記の感光体表面を均一に摺接することにより感光体表面の静電潜像を顕像化させる。かかる現像剤のうちトナーは通常、熱可塑性樹脂、着色剤、荷電制御剤および流動化剤などからなっている。また、二成分現像剤では、トナーとフェライトなどの磁性キャリアとからなる。近年、複写機はますます高速、高画質のものが求められており、トナーをはじめとして現像剤全体が長期にわたり高い流動性と、安定した帯電性を有することが必要である。また、近年急速に普及しつつあるフルカラー用複写機においてもこのような現像剤が必要とされる。

【0004】 従来、現像剤の流動性および帯電性を安定させるためには、種々の後処理がなされている。例えば、特開昭60-136755号および特開昭60-238847号公報には、シリカおよびチタンを同時に添加混合した現像剤が記載されている。しかしながら、従来のトナーと後処理剤（シリカ等）とをヘンシェルミキサー等によって混合して得られた現像剤では、複写の初期においては前記特性が確保できるものの、長期間にわたり使用していると初期の特性を安定して維持することはできない。

【0005】 本発明の目的は長期間にわたり初期の流動性、帯電性を保持し、高速複写機などの高ストレス条件下にも用いることのできる静電荷像現像剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は微粒子（A：好ましくはBET比表面積 $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を表面層に固定したトナーと、該トナーに外添された微粒子（B：好ましくはBET比表面積が微粒子（A）の1.2倍以上である）を含有することを特徴とする静電荷像現像剤を提供するものである。

【0007】 従来、軟らかい樹脂を用いたトナー（現像剤）に単にシリカ、酸化チタン等の後処理剤を混合、後処理すると、二成分現像剤の場合、特にキャリアとの混合攪拌時に粒径の細かいシリカがトナー表面に埋没してしまう。また、一成分トナーでは層厚規制ブレードとの接触時に細かいシリカがトナー表面層に埋没する。このように後添加した処理剤がトナー表面層に埋没してトナー表面の処理剤量が減少すると、トナーおよび現像剤の流動性が低下すると共に帯電性が変化し、現像剤の性能が低下する。

【0008】 本発明の現像剤は、粒径の比較的大きい微粒子（A）をトナー表面に表面改質装置を用いて固定化し、さらにその上に粒径の細かい微粒子（B）を外添処理することにより微粒子（A）がブロッキング層を形成し、微粒子（B）のトナー内部への埋没が防止されるものと考えられる。

【0009】 本発明現像剤の表面層に固定される微粒子（A）としては、例えば酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、シリカ等の無機酸化物、テフロン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、ポリエチレン樹脂等の有機微粒子、ステアリン酸亜鉛等の金属石ケン等が挙げられる。特に、疎水性酸化チタン、疎水性酸化アルミニウム、疎水性シリカが好ましい。本発明において疎水化とは無機酸化物に結合している水酸基、カルボキシル基をつぶすことであり疎水化処理は無機酸化物にジアルキルジハロゲン化シラン、トリアルキルハロゲン化シラン、アルキルトリハロゲン化シラン、ヘキサアルキルジシラザンなどを高温下で反応させることにより行われる。

【0010】 トナーの表面層に固定化される微粒子（A）の粒径はBET比表面積で $5 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。微粒子（A）の比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと、トナー表面で均質なブロッキング層の形成が困難になり、また $100 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えると微粒子（A）自身がトナー中に埋没しブロッキング層の役割を果たさなくなる。なお、本明細書においてBET比表面積は、BET1点法により測定した値である。微粒子（A）の添加量はトナー母材100重量部に対して0.1～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。微粒子（A）の添加量が0.1重量部より少ないとブロッキング層としての効果が乏しくなり、一方、10重量部より多いとトナー表面に固定化処理しきれなかった遊離微粒子がトナー飛散等の弊害を引き起こす。

【0011】つぎに、微粒子(A)が固定されたトナーに混合、外添される微粒子(B)としては、シリカ、酸化チタン、酸化アルミニウム、フッ化マグネシウム等の無機微粒子、乳化重合法、ソープフリー乳化重合法、非水分散重合法等の湿式重合法あるいは気相法等により造粒したスチレン系、(メタ)アクリル系、ベンゾグアナミン、メラミン、テフロン、シリコン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の有機微粒子等が挙げられ、特に疎水性シリカが好ましい。

【0012】微粒子(B)の粒径はBET比表面積が、微粒子(A)の1.2倍以上であり、10~500 $\mu\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径0.05 μm 以下であるのが好ましい。微粒子(B)の比表面積が10 m^2/g より小さいと、均質な疎水化処理を施すことが難しく、また500 m^2/g を越えると現像剤の流動性が向上しない。微粒子(B)の添加量は微粒子(A)を処理した粒子100重量部に対して0.01~3重量部、好ましくは0.05~1重量部である。微粒子(B)の添加量が0.01重量部より少ないと十分な流動性が得られず、一方、3重量部より多いとトナー表面に付着しきれない微粒子が数多く存在するためトナーの荷電性が不安定になる等の弊害が生じ、高温・高温並びに低温・低温の環境下での荷電性および現像性に問題が生じる。

【0013】なお、微粒子(A)は微粒子(B)よりも真球から離れた粒形であるのが好ましい。すなわち、微粒子(A)の短径/長径=a、微粒子(B)の短径/長径=bとすると $a < b$ であり、特に $a \leq 0.8$ 、 $b \geq 0.7$ であるのが好ましい。 $a \leq 0.8$ とすることによって微粒子Aがトナー中に埋め込まれることが防止され、ブロッキング効果が向上する。また、 $b \geq 0.7$ とすることによって微粒子Bの添加量を増大させることなく流動性が向上する。

【0014】本発明現像剤(トナー)の粒径は重量平均粒径15 μm 以下、好ましくは3~12 μm である。かかる現像剤に用いられる結着樹脂、荷電制御剤など他の成分は、いずれも従来の現像剤の成分として公知のものが用いられてよい。

【0015】(結着樹脂)本発明現像剤に用いられる結着樹脂(バインダー樹脂)としては、通常トナー、現像剤において結着剤として汎用されているものであれば特に限定されない。例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂などの熱可塑性樹脂、あるいは、尿素樹脂、ウレタン樹脂、ウレア樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂、並びにこれらの共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体およびポリマーブレンドなどが用いられる。さらに、熱定着性を向上させる目的で上記熱可塑性樹脂に加えてオリゴマー、プレポリマー成分を添加し

たり、また一部架橋させてもよい。

【0016】また、近年、普及しつつある高速複写機に使用されるトナーは、転写紙等に短時間で定着し、定着ローラーからの分離性が高いことが必要である。このような高速複写機に好ましい結着樹脂としては、スチレン系モノマー、(メタ)アクリル系モノマー、(メタ)アクリレート系モノマーから合成されるホモポリマーあるいは共重合系ポリマー、または、ポリエステル系樹脂が挙げられる。

【0017】これらの結着樹脂の分子量は、数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、Z平均分子量(Mz)の関係が、 $1,000 \leq Mn \leq 7,000$ 、 $40 \leq Mw/Mn \leq 70$ 、 $200 \leq Mz/Mn \leq 500$ であり、 $2,000 \leq Mn \leq 7,000$ であるのが好ましい。また、オイルレス定着用トナーとしては、ガラス転移温度55~80℃、軟化点80~150℃、さらに、5~20重量%のゲル化成分が含有されているのが好ましい。

【0018】また、透光性カラートナーには、耐塩化ビニル性を有すると共に、透光性カラートナーとしての透光性を備え、OHPシートとの密着性を保持するためポリエステル系樹脂が好ましい。これらポリエステル樹脂を透光性カラートナーに用いる場合には、ガラス転移温度55~70℃、軟化点80~150℃、数平均分子量(Mn)2,000~15,000、分子量分布(Mw/Mn)が3以下の線状ポリエステルを用いるのが好ましい。

【0019】また、透光性カラートナーの樹脂としては、線状ポリエステル樹脂にジイソシアネートを反応させて得られる線状ウレタン変性ポリエステルを用いてもよい。該線状ウレタン変性ポリエステルは、ジカルボン酸とジオールよりなる数平均分子量が2,000~15,000で酸価が5以下の実質的に末端基が水酸基よりなる線状ポリエステル樹脂1モルに対し、0.3~0.95モルのジイソシアネートを反応させて得られた線状ウレタン変性ポリエステル樹脂であって、当該樹脂のガラス転移温度が40~80℃で酸価が5以下であるものを主成分とする。さらに、線状ポリエステルにアクリル系、アミノアクリル系モノマー等をグラフト共重合、ブロック共重合等の方法により変性した前記と同様のガラス転移温度、軟化点、分子量特性を有する樹脂も好適に用いられる。

【0020】(荷電制御剤)正荷電制御剤としては、例えば、アジン化合物ニグロシンベースEX、ポントロンN-01, 02, 04, 05, 07, 09, 10, 13(オリエント化学工業社製)、オイルブラック(中央合成化学社製)、第四級アンモニウム塩P-51、ポリアミン化合物P-52、スーダンチーフシユバルツBB(ソルベントブラック3:C. I. No. 26150)、フェツトシユバルツHBN(C. I. No. 26

150)、ブリリアントスピリッツシユバルツTN(フアルベンフアブリケン・バイヤ社製)、アルコキシ化アミン、アルキルアミド、モリブデン酸キレート顔料、イミダゾール化合物等が挙げられる。

【0021】一方、負荷電制御剤としては、例えばクロム錯塩型アゾ染料S-32, 33, 34, 35, 37, 38, 40, 44(オリエント化学工業社製)、アイゼンスピロンブラックTRH, BHH(保土谷化学社製)、カヤセツトブラックT-2, 004(日本化薬社製)、銅フタロシアニン系塗料S-39(オリエント化学工業社製)、クロム錯塩S-34, 44, E-81, 82(オリエント化学工業社製)、亜鉛錯塩E-84(オリエント化学工業社製)、アルミニウム錯塩E-86(オリエント化学工業社製)、サリチル酸誘導体E-89(オリエント化学工業社製)等が挙げられる。

【0022】これら荷電制御剤の添加量は、トナーの種類、トナー添加剤、結着樹脂の種類等により、また、トナーの現像方式(二成分あるいは一成分)等により適宜選択される。例えば、粉砕法や懸濁法等により製造するトナー内部に含有させる場合は、トナー構成樹脂100重量部に対し0.1~20重量部、好ましくは、1~10重量部である。荷電制御剤の配合量が0.1重量部より少ないと所望の帯電量が得られず、20重量部より多いと帯電量が不安定になり、また、定着性が低下する。

【0023】一方、荷電制御剤を、トナー表面に付着固定化させて使用する場合は、トナー粒子100重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは、0.05~2重量部、さらに、好ましくは、0.1~1重量部用いる。使用量が0.001重量部より少ないとトナー粒子表面部に存在する荷電制御剤の量が少ないため帯電量が不足し、10重量部より多い場合、トナー表面への荷電制御剤の付着が不充分であり、使用時にトナー表面から荷電制御剤が遊離する。

【0024】(着色剤) 本発明の静電荷像現像用トナーに配合される着色剤としては、下記のごとき有機または無機の各種、各色の顔料、染料が使用することができる。

【0025】すなわち、黒色顔料としては、カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ、アニリンブラック、活性炭、非磁性フェライト、磁性フェライト、マグネタイトなどが挙げられる。

【0026】黄色顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、ミネラルフアストイエロー、ニツケルチタンイエロー、ネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、パンザーイエローG、パンザーイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキなどが挙げられる。

【0027】橙色顔料としては、赤色黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネントオレンジGTR、ピラソロンオ

レンジ、バルカンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリリアントオレンジGKなどが挙げられる。

【0028】赤色顔料としては、ベンガラ、カドミウムレッド鉛丹、硫化水銀、カドミウム、パーマネントレッド4R、リソールレッド、ピラソロンレッド、ウオッチングレッド、カルシウム塩、レーキレッドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン3Bなどが挙げられる。

【0029】紫色顔料としては、マンガ紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキなどが挙げられる。

【0030】青色顔料としては、紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩素化合物、ファーストスカイブルー、インダスレンブルーBCなどが挙げられる。

【0031】緑色顔料としては、クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエローグリーンGなどが挙げられる。

【0032】白色顔料としては、亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜鉛などが挙げられる。

【0033】体質顔料としては、バライト粉、炭酸バリウム、クレー、シリカ、ホホワイトカーボン、タルク、アルミナホホワイトなどが挙げられる。

【0034】また、染料としては、塩基性、酸性、分散、直接染料などの各種染料、例えばニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、キノリンイエロー、ウルトラマリブルーなどが挙げられる。

【0035】これらの着色剤は、単独であるいは複数を組み合わせて用いることができるが、通常、バインダー樹脂100重量部に対して、1~20重量部、より好ましくは2~10重量部配合するのが好ましい。着色剤の配合量が20重量部より多いとトナーの定着性が低下し、一方、1重量部より少ないと所望の画像濃度が得られない。

【0036】また、本発明のトナーを透光性カラートナーとして用いる場合の着色剤としては、以下に示すような、各種、各色の顔料、染料が使用できる。

【0037】例えば黄色顔料としては、C. I. 10316(ナフトールイエローS)、C. I. 11710(ハンザイエロー10G)、C. I. 11660(ハンザイエロー5G)、C. I. 11670(ハンザイエロー3G)、C. I. 11680(ハンザイエローG)、C. I. 11730(ハンザイエローGR)、C. I. 11735(ハンザイエローA)、C. I. 117408(ハンザイエローRN)、C. I. 12710(ハンザイエローR)、C. I. 12720(ピグメントイエ

ローL)、C. I. 21090 (ベンジジンイエロー)、C. I. 21095 (ベンジジンイエローG)、C. I. 21100 (ベンジジンイエローGR)、C. I. 20040 (パーマネントイエローNCG)、C. I. 21220 (バルカンファストイエロー5)、C. I. 21135 (バルカンファストイエローR)などが挙げられる。

【0038】赤色顔料としては、C. I. 12055 (スターリンI)、C. I. 12075 (パーマネントオレンジ)、C. I. 12175 (リソールファストオレンジ3GL)、C. I. 12305 (パーマネントオレンジGTR)、C. I. 11725 (ハンザイエロー3R)、C. I. 21165 (バルカンファストオレンジGG)、C. I. 21110 (ベンジジンオレンジG)、C. I. 12120 (パーマネントレッド4R)、C. I. 1270 (バラレッド)、C. I. 12085 (ファイヤーレッド)、C. I. 12315 (ブリリアントファストスカーレット)、C. I. 12310 (パーマネントレッドF2R)、C. I. 12335 (パーマネントレッドF4R)、C. I. 12440 (パーマネントレッドFRL)、C. I. 12460 (パーマネントレッドFRL)、C. I. 12420 (パーマネントレッドF4RH)、C. I. 12450 (ライトファストレッドトナーB)、C. I. 12490 (パーマネントカーミンFB)、C. I. 15850 (ブリリアントカーミン6B)などが挙げられる。

【0039】また、青色顔料としては、C. I. 74100 (無金属フロタシアニンプール)、C. I. 74160 (フロタシアニンプール)、C. I. 74180 (ファストスカイブルー)などが挙げられる。

【0040】これら着色剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。かかる着色剤の配合量は、トナー粒子中に含まれるバインダー樹脂100重量部に対して、1~10重量部、より好ましくは2~5重量部である。着色剤の配合量が10重量部より多いとトナーの定着性および透光性が低下し、一方、1重量部少ないと所望の画像濃度が得られないことがある。

(その他の添加剤) また、本発明のトナーには定着性向上のためにオフセット防止剤を併用してもよい。オフセット防止剤としては、各種ワックス、特に低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン、あるいは、酸化型のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックスが好ましい。また、これらワックスとしては、数平均分子量(Mn)が、1,000~20,000、軟化点(Tm)が80~150℃のものが好ましい。数平均分子量Mnが1,000以下、あるいは軟化点Tmが80℃以下であると、トナー中のバインダー樹脂に均一分散せず、トナー表面にワックスのみが溶出して、トナーの貯蔵あるいは現像時に好ましくない結果をもたらすばかりでなく、フィルムング等の感光体の汚染を引き起こす。

また、数平均分子量Mnが20,000を越えるか、あるいは軟化点Tmが150℃を越えるとバインダー樹脂との相溶性が悪くなるばかりでなく、耐高温オフセット性等の所期の効果が得られない。また、相溶性の面から極性基を有するバインダー樹脂と共に用いる場合には、極性基を有するワックスが望ましい。

【0041】(現像剤の製造方法) 本発明の現像剤を調製するには、まず結着樹脂、顔料、帯電制御剤などの前記各成分を混練し粉砕するなど公知の方法により芯材トナーを調製する。得られたトナーを混合、攪拌装置に入れ、トナーの表面に微粒子(A)を埋め込む。かかる処理は一度に行ってもよく、まずファンデルワールス力および静電的で付着させ、ついでより攪拌、混合力の高い装置で処理して微粒子(A)をトナーの表面層に固定化処理してもよい。ついで、このトナーと微粒子(B)とを混合攪拌し所望のトナーを得る。

【0042】トナーの表面層への微粒子(A)の固定には、種々の装置が用いられてよい。例えば、高速気流中衝撃法を応用したハイビリダイゼーションシステム(奈良機械製作所社製)、コスモシステム(川崎重工業社製)、乾式メカノケミカル法を応用したメカノフュージョンシステム(ホソカワミクロン社製)、メカノミル(岡田精工社製)、熱気流中改質法を応用したサフュージングシステム(日本ニューマチック工業社製)、湿式コーティング法を応用したディスパーコート(日清製粉社製)、コートマイザー(フロイント産業社製)等の装置が好適に用いられがこれらに限定されるものではない。

【0043】(キャリア) 本発明のトナーを2成分系の現像剤として用いる場合のキャリアとしては、鉄、フェライトキャリアが用いられる。かかるキャリア材料としては、鉄、ニッケル、コバルト等の金属と亜鉛、アンチモン、アルミニウム、鉛、スズ、ビスマス、ペリリウム、マンガ、セレン、タングステン、ジルコニウム、バナジウム、バナジウム等の金属との合金あるいは混合物、酸化物、酸化チタン、酸化マグネシウム等の金属酸化物、窒化クロム、窒化バナジウム等の窒化物、炭化ケイ素、炭化タングステン等の炭化物との混合物および強磁性フェライト、並びにこれらの混合物等が挙げられる。

【0044】また、前記鉄、フェライトキャリアを芯材として各種合成樹脂、または、セラミック層によりコートしたコーティングキャリアを用いてもよい。合成樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリスルホン酸系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ樹脂、ポリブチラル系樹脂、尿素樹脂、ウレタン/ウレア系樹脂、シリコン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、テフロン系樹脂、等の各種熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂

およびその混合物、並びに、これら樹脂の共重合体、ブロック重合体、グラフト重合体およびポリマーブレンド等が用いられる。さらに、帯電性を改良するため、各種極性基を有する樹脂を用いてもよい。セラミックコーティングは、熱溶射法、各種プラズマ法、ゾルーゲル法等の方法により、各種セラミック材料をコートしたものである。

【0045】さらに、帯電性およびその他各種現像剤特性を改良するために各種有機および/または無機材料を分散および/または溶解させてコーティングしてもよく、また、これら材料をコーティングキャリア表面に固定処理した物を用いてもよい。キャリアコーティングおよび各種材料の固定化処理を行うための装置としては、スプレードライヤー、転動流槽等の各種コーティング装置および前記した各種表面改質装置が用いられる。

【0046】また、バインダー型キャリアを用いてもよい。すなわち、上記の各種磁性材料およびコーティング層に用いた各種合成樹脂をバインダー樹脂として必要に応じて、各種有機および/または無機材料を加えて混合・混練・粉砕することにより、必要に応じた粒径に調整したものが使用される。

【0047】キャリアの平均粒径としては、20~20*

【実施例1 (トナーa)】

成分	重量部
スチレン-n-ブチルメタクリレート (軟化点 132℃、ガラス転移点 60℃)	100
カーボンブラック (三菱化成社製: MA#8)	8
低分子量ポリプロピレン (三洋化成工業製: ビスコール550P)	5
クロム錯塩型染料 (保土谷化学工業社製: アイゼンシスビロンブラック TRH)	5

上記成分をボールミルで充分混合した後、140℃に加熱した3本ロール上で混練した。この混練物を放置冷却後、フェザーミルを用いて粗粉砕し、さらにジェットミルで微粉砕した。得られた粉砕品を風力分級し、平均粒径9μmのトナーを得た。このトナーおよび該トナー100重量部に対して1.5重量部の疎水性酸化チタン(1) (微粒子(A): BET比表面積30m²/g、短径/長径=0.7、平均粒径50μm)をヘンシェルミキサーに入れ、回転数1,500rpmにて2分間混合攪拌し、トナーの表面に酸化チタン微粒子(A)をフ

アンデルワールスカおよび静電的に付着させた。次に奈※

【実施例2 (トナーb)】

成分	重量部
ポリエステル樹脂 (花王(株)製: タフトンNE-382)	100
ブリリアントカーミン6B (C. I. 15850)	3
亜鉛錯塩 E-84 (オリエント化学工業社製)	5

上記材料をトナー成分とし、実施例1と同様に処理して平均粒径9μmのトナーbを得た。

【0052】【実施例3 (トナーc)】実施例1において疎水性酸化チタン(1)の代わりに疎水性酸化チタン

*0μmの物が一般的に使用されるが、現像方式等に応じて適宜設定される。一般的にキャリア粒径が、20μmより小さいと、キャリア自身が現像されてしまう等の問題点があり、また、200μmより大きいと画像のキメが粗くなる等の問題点が生ずる。

【0048】本発明の現像剤は、高ストレス下において優れた耐久性、安定性を有するので、ストレスがかかりやすい条件下に使用されるトナーとして好ましい。例えば、平均粒径が10μm以下の小粒径トナー、透光性カラートナー、高速システム用トナー、低温定着用トナー等、低軟化点樹脂を使用するトナーとして特に好ましい。また、二成分系現像剤として用いる場合、キャリアの真比重が4以上の鉄粉、フェライト系キャリアと組み合わせるトナーとして好ましい。一成分系トナーを用いる現像装置では、トナー搬送部材およびトナー層厚規制部材を有し、トナー搬送部材上に荷電トナーの薄層を形成する現像装置の場合に効果を示す。

【0049】

【実施例】つぎに本発明を実施例にもとづきさらに具体的に説明する。

【0050】

※良機械製作所製ハイブリダイゼーションシステムNHS-1型を用い、6,000rpmにて3分間処理して、微粒子(A)をトナー表面層に固定化処理し、平均粒径9μmのトナーを得た。このトナー100重量部に対し、疎水性シリカR-974 (微粒子(B): 日本アエロジル社製、BET比表面積180m²/g、短径/長径=0.9、平均粒径12μm) 0.2重量部をヘンシェルミキサーに入れ、1,500rpmにて1分間混合攪拌しトナーaを得た。

【0051】

(2) (BET比表面積40m²/g、短径/長径=0.65、平均粒径35μm) 1.5重量部を用い、シリカR-974の代わりにシリカHDK H-2000 (ワッカー社製: BET比表面積120m²/g、短径/長

径=0.9、平均粒径12 μ m) 0.5重量部を用いた以外は、同様の組成および方法により平均粒径9 μ mのトナーcを得た。

【0053】【実施例4(トナーd)】実施例1において疎水性酸化チタン(1)の代わりにテフロン微粒子(BET比表面積10 m^2/g 、短径/長径=0.7)3重量部を用いた以外は、実施例1同様の組成方法により平均粒径9 μ mのトナーdを得た。

【0054】【実施例5(トナーe)】実施例1においてトナーの粉碎条件および分級条件を変えることにより、平均粒径6 μ mの微粒子を得た。得られた微粒子に対して、疎水性酸化チタン(1)(微粒子(A))1.5重量部および疎水性シリカHDK H-2000(微粒子(B))0.5重量部を用いた以外は、実施例1と同様の組成および方法により平均粒径6 μ mのトナーeを得た。

【0055】【比較例1(トナーf)】実施例1において酸化チタン(1)(微粒子(A))による処理を行わない以外は、後処理を含めて同様の組成および方法により平均粒径9 μ mのトナーfを得た。

【0056】【比較例2(トナーg)】実施例2において酸化チタン(1)(微粒子(A))による表面処理を行わない以外は、後処理を含めて同様の組成および方法により平均粒径9 μ mのトナーgを得た。

【0057】【比較例3(トナーh)】実施例3において疎水性酸化チタン(2)(微粒子(A))による表面処理を行わない以外は、後処理を含めて同様の組成および方法により平均粒径9 μ mのトナーhを得た。

【0058】【比較例4(トナーi)】実施例5において酸化チタン(1)(微粒子(A))による表面処理を*30

【キャリアC】

成分	重量部
ポリエステル樹脂((株)花王製:NE-1110)	100
無機磁性粉(戸田工業社製:EPT-1000)	500
カーボンブラック(三菱化成社製:MA#8)	2

上記材料をヘンシェルミキサーにより充分混合、粉碎した。次いでシリンダ部180℃、シリンダヘッド部170℃に設定した押し混練機を用いて、熔融混練した。混練物を冷却、粗粉碎後、ジェットミルで微粉碎した。さらに、風力分級機を用いて分級し、平均粒径55 μ mの磁性キャリアC(比重3.4)を得た。

【0066】物性評価

(1) トナー粒径

トナー平均粒径の測定は、コールターカウンタTA-II型(コールターカウンタ社製)を用い、100 μ mのアパチャーチューブで粒径別相対重量分布を測定した。

【0067】(2) キャリア粒径

キャリア粒径は、マイクロトラック モデル 7995-10 SRA(日機装社製)を用い測定し、その平均粒径を求めた。

*行わない以外は、後処理を含めて同様の組成および方法により平均粒径6 μ mのトナー1を得た。

【0059】【比較例5(トナーj)】実施例1において酸化チタン(1)(微粒子(A))による表面処理は行わず同量を疎水性シリカR-974と共に後処理剤として用いる以外は、同様の組成および方法により平均粒径9 μ mのトナーjを得た。

【0060】【実施例6(トナーk)】実施例1において疎水性酸化チタン(1)の代わりに疎水性酸化アルミニウム(BET比表面積80 m^2/g 、短径/長径=0.78、平均粒径21 μ m)1.0重量部を用いた以外は同様の組成および方法によって平均粒径9 μ mのトナーkを得た。

【0061】【比較例6(トナーl)】実施例1において疎水性酸化チタン(1)の代わりに疎水性シリカHDK H-2000(ワッカー社製:BET比表面積120 m^2/g 、短径/長径=0.9、平均粒径12 μ m)1.0重量部を用いた以外は同様の組成および方法によって平均粒径9 μ mのトナーlを得た。

【0062】(キャリアの製造)下記のキャリアを用いて前記トナーの評価を行った。

【0063】【キャリアA】フェライトキャリアF-300(日本鉄粉社製:50 μ m)の表面にシリコン系樹脂でコートしたキャリアをキャリアA(比重5.2)とする。

【0064】【キャリアB】フェライト系キャリア F-300(日本鉄粉社製:50 μ m)の表面にアクリル系樹脂でコートしたキャリアをキャリアB(比重5.2)とする。

【0065】

【0068】(3) BET比表面積

(株)島津製作所製フローソープ2300形を使用し、BET1点法により測定した。

【0069】(4) 現像剤の初期、耐湿、耐刷評価

表1に示す所定のトナーおよび上記キャリアをトナー/キャリア=5/95の割合で混合し、二成分系現像剤を調製した。実施例4、実施例5、比較例5のトナーを用いた現像剤については、複写機EP-8600(ミノルタカメラ(株)製)を使用した。実施例1、実施例6、比較例1、比較例6のトナーを用いた現像剤については複写機EP-8600(ミノルタカメラ(株)製)を該フェライトキャリアに対して混合攪拌が良好になるよう現像装置を改良したものをを用いた。また、実施例2および比較例2に対しては、複写機EP-570Z(ミノルタカメラ社(株)製)の定着器をオイル塗布方式に改良したも

のを用いた。これらを用いて①初期、②高湿度下、③耐刷時の各々の条件における帯電性(Q/M)、トナーの飛散性、画像上のかぶりについて評価した。結果を表1に示す。

【0070】①初期評価

(i) 帯電性(Q/M)

トナー/キャリア=5/95の割合で混合して調製した各試料を用いて初期帯電量を測定した。

【0071】(ii) 飛散性

帯電性測定時のトナーの飛散量を調べた。飛散量測定は、デジタル粉塵計P5H2型(柴田化学社製)を用いて測定した。前記粉塵計とマグネトロールとを10cm離れた所に設置し、マグネトロールを回転させた時発塵するトナー粒子を前記粉塵計が粉塵として読み取って、1分間のカウント数(cpm)で表示する。ここで得られた飛散量が300cpm以下を○、500cpm以下を△、500cpmより多い場合を×として3段階の評価を行った。△ランク以上で実用上使用可能であるが○が望ましい。

【0072】(iii) 画像評価(画像上のかぶり)

前記の複写機を用いて初期の画出しを行った。画像上のかぶりについては、白地画像上のトナーかぶりを評価し、ランク付けを行った。△ランク以上で実用上使用可能であるが、○以上が望ましい。

【0073】②耐湿テスト

各複写機を35℃、相対湿度85%の高湿度下に24時間放置した後、前記と同様の方法にて(i)帯電量、(ii)飛散性および(iii)画像評価を行った。表中の記号は前記と同様である。

表 1

	トナー	キャリア	初 期 評 価			耐 湿 性 評 価			耐刷時(画像上かぶり)×10 ⁴ 枚					透光性
			Q/M (μC/g)	飛散性	画像上 かぶり	Q/M (μC/g)	飛散性	画像上 かぶり	1	5	10	50	100	
実施例1	a	A	-15	○	○	-14	○	○	○	○	○	○	○	-
" 2	b	B	-14	○	○	-13	○	○	○	○	○	○	○	○
" 4	d	C	-16	○	○	-12	○	○	○	○	○	○	○	-
" 5	e	C	-24	○	○	-22	○	○	○	○	○	○	○	-
" 6	k	A	-14	○	○	-14	○	○	○	○	○	○	○	-
比較例1	f	A	-16	○	○	-15	○	○	△	△	×	-	-	-
" 2	g	B	-15	○	○	-11	△	△	△	×	-	-	-	○
" 4	i	C	-24	○	○	-22	○	○	△	×	-	-	-	-
" 5	j	A	-13	○	○	-10	△	△	○	△	×	-	-	-
" 6	l	A	-18	○	○	-12	×	×	○	△	×	-	-	-

注) 比較例1および5は、耐刷枚数1,000枚で画像上かぶりがひどくなったため、耐刷テストを中止した。

比較例2および4は、耐刷枚数5,000枚で画像上かぶりがひどくなったため、耐刷テストを中止した。

【0074】③耐刷時

B/W比6%のチャートを用い10万枚までの耐刷テストを行い画像およびかぶりの評価を行った。表中○は実用上使用可能領域であり、×は実用上問題となる領域であることを意味する。

【0075】(4) 透光性

実施例2および比較例2においては、透光性テストも行った。透光性は、OHPシート上の定着画像をOHPプロジェクターにて投影した際の投影像における色の鮮やかさを目視により評価した。結果を表1に示した。表中○は色再現面で実用上使用可能領域を意味する。

【0076】(5) 一成分現像方式における耐刷テスト(実施例3および比較例3)

一成分現像方式における耐刷性を評価するために図1に示す複写機を用いて1,000枚の耐刷評価を行った。図1に示すごとく、現像装置1ではトナーはトナー収容槽6に貯溜されアジテータ5により攪拌される。該トナーは現像ローラ3の表面に付着して搬送され、ブレード4により層厚規制されて均一なトナー薄層を形成し、感光体ドラム7上の静電潜像の現像を行う。

【0077】その時のブレード4と現像ローラ3表面のトナー融着を目視評価し、○、△、×の3段階評価を行った。△以上で実用上使用可能であるが、○が望ましい。なお、一成分現像方式の現像装置では、トナー搬送部材およびトナー層厚規制部材を有し、トナー搬送部材上に帯電トナーの薄層を形成する。

【0078】

【表1】

表2 (1成分現像剤としての評価)

		初 期		500枚		1,000枚	
		よごれ	画質	よごれ	画質	よごれ	画質
実施例	3	○	○	○	○	○	○
比較例	3	○	○	△	△	×	×

【0079】

【発明の効果】本発明の現像剤は耐久性に優れ、長期にわたって使用しても初期の優れた流動性、帯電性などの物性が保持される。比重の大きな鉄粉、フェライト系キャリアなどトナーに対し高いストレスを与えるキャリアを用いた二成分系現像剤場合に効果が大きい。また、一成分現像装置においても優れた耐久性を示す。

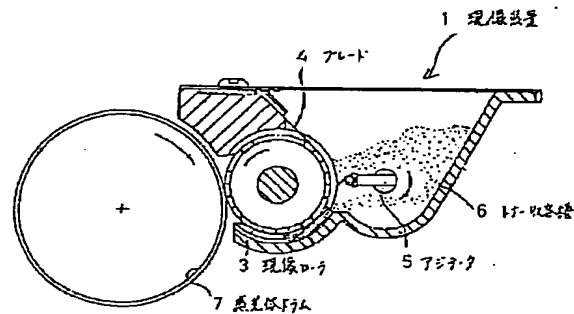
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の現像剤を用いる一成分現像方式の複写

10 装置の要部断面図である。

【符号の説明】

- 1 現像装置
- 3 現像ローラ
- 4 ブレード
- 5 アジテータ
- 6 トナー収容槽
- 7 感光体ドラム



【図1】